

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26289109

研究課題名(和文) 高効率プラズモニック光・電子デバイスの基盤技術開発

研究課題名(英文) Development of fundamental technologies for highly efficient plasmonic optical and electronic devices

研究代表者

岡本 晃一 (Okamoto, Koichi)

九州大学・先端物質化学研究所 ・准教授

研究者番号：50467453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：表面プラズモン(SP)共鳴を用いた高効率プラズモニックLEDを開発し、プラズモニックの光・電子デバイス応用のための基盤技術の確立に取り組んだ。主な成果は次の通り。(1)電磁波解析計算により、金属ナノ構造とデバイス構造を最適化できた。(2)超薄P層を持つ高品質InGaN/GaN量子井戸LEDを作製した。(3)様々な金属種を用いたナノ微粒子の作製に成功し、紫外～可視の広い波長域でフレキシブルなSP共鳴波長制御に成功した。(4)顕微PLや近接場顕微分光を構築し、発光機構の空間分解評価に成功した。(5)プラズモニックLEDデバイスの作製に成功し、電流注入においても高効率化できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：We developed high-efficiency plasmonic LED using surface plasmon (SP) resonance, and worked on establishment of fundamental technology of plasmonics for optical and electronic devices. The main results are as follows. (1) Metal nanostructures and device structures were well optimized by electromagnetic wave analysis simulation. (2) LED device structures were fabricated by growing high-quality InGaN/GaN quantum wells with ultra-thin p-layers. (3) Nanoparticle structures with several kind of metal species were successfully fabricated and it enabled the flexible SP resonance wavelength control in a wide wavelength range from ultraviolet to visible. (4) Spatial-resolved evaluations of plasmonic light-emissions were demonstrated by constructing microscopic PL and tip-enhanced scanning near-field optical microscopy. (5) Development of plasmonic LED devices was finally achieved and the high-efficiency emissions were obtained even by current injection.

研究分野：ナノ光学、プラズモニクス

キーワード：プラズモニクス 光デバイス 発光ダイオード 窒化物半導体 量子井戸 InGaN/GaN LED 表面プラズモン

### 1. 研究開始当初の背景

InGaN/GaN 系白色 LED は次世代光源として期待されているが、まだ蛍光灯に取って代わるまでには至っていない。白色 LED の効率、実用レベルでは 100 lm/W に到達しているが、理論的には 250 lm/W を越えることも可能で、まだまだ改善の余地がある。そこで申請者らは 2004 年に、金属/半導体界面に発生する表面プラズモン(SP)を用いた、プラズモニクによって、発光効率を改善できることを発見した。InGaN/GaN 試料の表面に金属薄膜を蒸着するだけで、10 倍以上の高効率化に成功し、プラズモニク LED の基礎を築いた。しかしその後、数多くの研究が報告され続けているものの、電流駆動の LED デバイスにおいては著しい高効率化はまだ達成されていなかった。効果的な SP 共鳴を得るためには、金属界面と量子井戸の距離を数 nm に保つ必要があるが、その条件を保ったまま、PN 接合を作製し、良好なオーミックコンタクトを得ることが非常に困難なのがその主な原因であると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究は、九州大学の表面プラズモン(SP)共鳴の制御・応用技術に、山口大学の結晶成長、半導体プロセス、デバイス作製の技術を融合させ、InGaN 系量子井戸による初めての实用化レベルでの高効率プラズモニク LED の開発を目指すものである。それによって、プラズモニクスの光・電子デバイス応用のための基盤技術を確立することを目的としている。電流駆動の高効率プラズモニク LED を開発するためには、表面プラズモンの増強効果も保ちつつ、デバイスとして動作する構造を考案する必要がある。つまりは金属界面と量子井戸の距離を数 nm に保ったまま、pn 接合を作製し、良好なオーミックコンタクトによって発光を得る必要がある。そのためのデバイス構造を、シミュレーションによってデザイン・最適化する。また結晶成長、デバイスプロセス技術からは、LED 構造において p 層(あるいは n 層)をどこまで薄くできるか、その極限に挑む。これらの課題を解決し、電流駆動における高効率プラズモニク LED の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

研究代表者の九州大学グループは下に、研究分担者の山口大学グループはの課題にそれぞれ取り組んだ。

シミュレーションによる金属ナノ構造の最適化、プラズモニク LED の設計。  
高品質 InGaN/GaN 量子井戸の結晶成長とそれに基づいた高効率 LED の作製。  
各種金属ナノ構造の作製とサイズ・形状・間隔・密度の制御。  
光励起・ナノプローブ励起・電流駆動による光学特性評価。

SP 共鳴の効果を残したまま電流駆動で発光する LED デバイスの作製。

連携手順としては、山口大学で InGaN/GaN 試料を結晶成長し、九州大学でデザインした金属ナノ構造を作製、その光学特性を測定する。この繰り返しによって SP 共鳴の効果を最適化する。それが達成できれば、山口大学で LED デバイス構造を作製する。その詳細なナノ光学特性・デバイス特性を再び九州大学で測定・解析する。これらの連携プロセスによって、高効率プラズモニク LED の達成を目指す。この繰り返しによって、初めての高効率プラズモニク LED の実用化、ひいては高効率プラズモニク光・電子デバイスの基盤技術開発の構築に取り組んだ。

### 4. 研究成果

それぞれの課題について得られた成果について述べる

#### シミュレーションによる最適化

有限差分時間領域 (FDTD) 法と厳密結合波解析 (RCWA) 法を駆使し、有効なデバイス構造の最適化を行った。その際に、あらたにワークステーションの並列計算系を構築し、さらに複雑な構造を短時間で計算できるように環境を整えた。その結果、SP の共鳴波長域と電場増強度は、金属ナノ構造のサイズ・形状等によって変わり、銀ナノ微粒子の直径を変化させることにより、SP - フォトン共鳴スペクトルを全可視光域にわたって変調でき、さらに微粒子対や 2 次元配列構造においては、微粒子間のナノギャップに特に強い増強電場が生じ、距離や配列によって共鳴波長・強度が大きく変わることを明らかにした。また、銀ナノ微粒子を ITO 透明電極で覆った際に、ITO の屈折率が空気よりも大きいこと、SP 共鳴波長が長波長側にずれることを見出し、それが期待通りの高効率化が達成できていない大きな原因の一つであることを明らかにした。これを回避して幅広い波長域で SP 共鳴波長をチューニングするためのモード結合を利用した新たな構造を考案した。

#### 高品質 InGaN/GaN、高効率 LED の作製

有効な SP 共鳴の効果を保ちつつ、効率よく電流注入できる LED 構造として、p 層を極限まで薄くすることに取り組んだ。通常は厚み 200nm 以上ある P-GaN 層を大幅にカットすると、当然ながら電流注入が困難になり、途端に発効しなくなる。そこで、マグネシウムドープの量を調整することにより、高ドープの p<sup>+</sup>-GaN 層とすることにより、20nm の極薄構造においても、通常の試料と同等の電流注入発光を得ることに成功した。

この試料に銀薄膜を蒸着し、伝搬型プラズモンによる増強を試みたところ、予想に反して消光が観測された。これはマグネシウムの高ドープによって結晶表面の平坦性が悪くなり、伝搬型プラズモンとの結合が悪くなっ

たためたと考えられる。そこで銀ナノ微粒子の局在型プラズモンを利用したところ、光励起において3～4倍の発光増強が確認できた。また光取り出し構造を最前するためのサブファイア加工基板（PSS）を用いて、更なる増強が得られた。時間分解発光測定により、発光速度が3倍に増加しており、内部量子効率が30%から～56%まで増加している可能性が示唆された。

金属ナノ構造の作製とサイズ制御  
真空蒸着で製膜した銀薄膜を、電気炉において窒素雰囲気酸化で約200℃で加熱することにより、簡単に大面積に銀ナノ微粒子を作成することに成功し、さらに初期膜厚によって粒径の制御に成功した。それにより、シミュレーションで得られたSP共鳴波長の微粒子サイズによるチューニングを再現することができた。さらに銀に加えて、アルミニウム、インジウム、ガリウム、タンタルを用いたナノ微粒子構造の作製に成功し、紫外を含む広い波長域においてSP共鳴をチューニングすることに成功した。しかしアルミニウムは熱処理では高密度にナノ微粒子を作成することが困難で、インジウムは強いSP共鳴スペクトルをもつがやや長波長で損失が大きいブロードなスペクトルになり、ガリウムはシャープで強いスペクトルを深紫外波長域にもつが融点が30℃と低いためにデバイスに使いにくく、最も短波長域に強くシャープなスペクトルが得られたタンタルは不安定で大部分が酸化されている可能性があることなど、様々な問題が明らかになった。

そこでまた別の新たな方法として、SPモードの結合による共鳴波長チューニングの方法を考案した。金属基板の上に金属ナノ微粒子の多層積層膜を置いたところ、微粒子内の電場振動と、金属基板内に発生したその鏡像による電場振動が干渉し、共鳴スペクトルが2つに分裂し、非常にシャープで強いスペクトルが得られることを見出した。同様に金属基板上にSiO<sub>2</sub>スペーサーを蒸着し、その上に熱処理で金属ナノ構造を作成したところ、同様の効果が得られ、さらにスペーサー膜厚で広い波長域でフレキシブルに共鳴波長を制御することに成功した。

ナノプローブによる光学特性評価  
プラズモニクスを用いたInGaN/GaN量子井戸の発光効率向上の機構を詳しく解明するため、顕微PL分光法による空間分解評価を行った。その結果、発光機構を決める主な要因である励起子のダイナミクスもプラズモニクスで制御可能であることを見出した。例えば青色発光を示すInGaN/GaNにおいては、励起子局在効果がSP共鳴により消失することがわかった。緑色発光については、銀を用いた場合は励起子の量子閉じ込めシタルク効果（QCSE）が顕著になるのに対し、アルミニウムを用いれば逆にQCSEが消失し、埋も

れていた励起子局在効果が緑色発光においても出現することがわかった。このように、プラズモニクスによって発光増強が起きるだけでなく、InGaN/GaN量子井戸の発光特性を支配する励起子局在やQCSEといった励起子の局所的ダイナミクスにも大きな影響を及ぼすことを明らかにした。これら励起子再結合をプラズモニクスによって制御できれば、さらにフレキシブルな光学特性制御が可能になると期待できる。

また新たにチップエンハンス近接場顕微分光を構築し、ナノスケールでの光学特性評価に成功した。例えば両面Auコートした原子間力顕微鏡（AFM）プローブの先端にHeCdレーザーを照射したチップエンハンス近接場光学顕微鏡（TE-SNOM）法を用いて、銀ナノ微粒子のAFM像とSNOM像を同時に観測することに成功した。形状と光学特性には明らかな相関が見られるが、各微粒子によって相関が異なり非常に複雑な挙動を示すことがわかった。この手法において、プローブをアルミニウムでコートすれば紫外光域にも対応できる。本手法は、プラズモニクスによる発光制御をはじめ、ナノ構造材料・デバイスの光学物性、光学特性の空間・時間分解多機能分析のための必要不可欠なツールになることが期待される。

電流駆動によるプラズモニックLED作製  
で作製に成功した高品質で極薄p<sup>+</sup>-GaN層を持つInGaN/GaN量子井戸構造に、でナノ構造を最適化し、でサイズ制御に成功した銀ナノ微粒子構造を内包したプラズモニックLED構造を試作した。

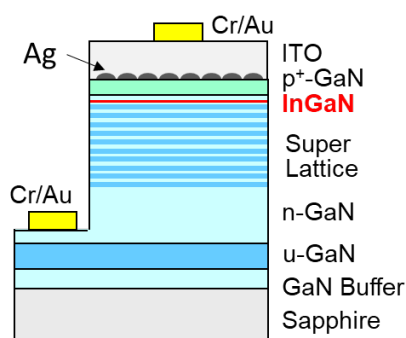


図1 プラズモニックLEDのデバイス構造

デバイス構造を図1に示した。一般的なLED構造においては、発光層である量子井戸の上に、AlGaInによる電子ブロック層20nmとp-GaN層100nmが積層されており、効果的なSP共鳴を得ることは困難であるが、この図に示したp<sup>+</sup>-GaN層が20nmの量子井戸構造においては、効果的なSP共鳴の効果が期待できる。そこでこの量子井戸の上に銀薄膜を9.5nm蒸着し、200℃で30分間熱処理を施すことによって銀ナノ微粒子構造を作製した。その後透明電極であるITOを酸素雰囲気下、400℃、120分で150nm成膜した。こ

のようにして作製したプラズモニック LED を、プローブで電流注入してエレクトロルミネセンス (EL) の測定を行った。

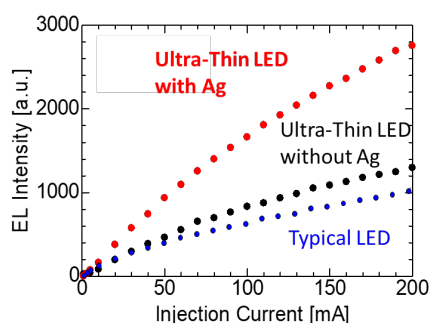


図2 エレクトロルミネセンス測定結果

EL 測定の結果を図2に示した~200 mA までの駆動電流において、高輝度な発光が得られたっており、EL 強度は銀ナノ微粒子が無い場合と比べて2倍強の発光増強が得られた。光励起においては10倍以上の発光増強が得られたことを考えると、予想を下回る効果であり、デバイス構造や銀ナノ構造の最適化がまだまだ不十分であることが考えられる。しかし、 $p^+$ -GaN 層を20 nmに薄膜化しただけのシンプルな構造において、電流駆動でも高効率化が達成できることがわかり、プラズモニック LED の実用化への一歩を踏み出すことができた。

本研究では、金属ナノ構造を簡単・安価に大面積に作製し、電流注入においてもプラズモニクスによる高効率化を達成することができた。実用化には更なるデバイス構造の最適化を要するが、その実現可能性の確証を得るには至った。本手法によって低コストにLEDの高効率化が達成できれば、蛍光灯に代わる次世代光源となることが十分に期待される。またプラズモニクスの効果を深紫外~紫外波長領域にまで拡張することにより、新たなプラズモニクスの可能性が拓ける可能性も示すことができた、よって、本研究において、電流駆動によるプラズモニック LED を開発し、プラズモニクスの光・電子デバイス応用のための基盤技術を確認するという目的は、達成することができたと考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計22件)

K. Okamoto, M. Funato, Y. Kawakami, and K. Tamada, High-efficiency light emission by means of exciton-surface-plasmon coupling, *J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 査読有, Vol. 32, 2017, pp. 58-77, DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.005

K. Tateishi, P. Wang, S. Ryuzaki, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, and K.

Tamada, Micro-photoluminescence mapping of surface plasmon enhanced light emissions from InGaN/GaN quantum wells, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 111, 2017, pp. 172105/1-5, DOI: 10.1063/1.4998798

N. Okada, N. Morishita, A. Mori, T. Tsukada, K. Tateishi, K. Okamoto, K. Tadamoto, Fabrication and evaluation of plasmonic light-emitting diodes with thin p-type layer and localized Ag particles embedded by ITO, *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 121, 2017, pp. 153102/1-7, DOI: 10.1063/1.4980169

K. Okamoto, Tuning of the Surface Plasmon Resonance in the UV-IR Range for Wider Applications, *ACS Symposium Series*, 査読有, Vol. 1246, 2016, pp. 247-259, DOI: 10.1021/bk-2016-1246.ch011

K. Tateishi, M. Funato, Y. Kawakami, K. Okamoto, K. Tamada, Highly enhanced green emission from InGaN quantum wells due to surface plasmon resonance on aluminum films, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 106, 2015, pp. 121112/1-5, DOI: 10.1063/1.4916392

[学会発表](計68件)

K. Okamoto, Tunable plasmonic resonance in wide wavelength range for smart photonic and optoelectronic applications, *SPIE Photonics West*, 招待講演, 2018

K. Okamoto, Plasmonics for energy conversion -Applications to light-emitting diodes and solar cells-, *International union of materials research society-International conference of advanced materials (IUMRS-ICAM2017)*, 招待講演, 2017

K. Okamoto, Plasmonic Nanostructures and Metamaterials for Optoelectronic Applications with Wider Wavelength Range, *Collaborative Conference on Materials Research (CCMR)*, 招待講演, 2017

K. Okamoto, Plasmonics toward high-efficiency LEDs from the visible to the deep-UV region, *Photonics West 2017*, 招待講演, 2017

K. Okamoto, Plasmonics toward High-Efficiency LEDs with Wide Wavelength Range, The 4th International Conference on Light-Emitting Devices and Their Industrial Applications (LEDIA'16), 招待講演, 2016

〔図書〕(計 2 件)

岡本 晃一 他、シーエムシー出版、太陽光と光電変換機能(早瀬修二 監修)、2016、第 3 章、第 2 節

岡本 晃一 他、技術情報協会、ナノ粒子表面修飾・分析評価技術～各種表面修飾の方法と修飾状態の分析・評価技術～、2016、第 4 章、第 2 節

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://plasmonic.net>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 晃一 (OKAMOTO, Koichi)

九州大学・先導物質科学研究所・准教授

研究者番号：5 0 4 6 7 4 5 3

(2) 研究分担者

只友 一行 (TADATOMO, Kazuyuki)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：1 0 3 7 9 9 2 7

(3) 連携研究者

岡田 成人 (OKADA, Narihito)

山口大学・理工学研究科・助教

研究者番号：7 0 5 1 0 6 8 4